第27卷 第3期 2015年5月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.3 May 2015

阴极极化对7050铝合金C-环应力腐蚀敏感性的影响

金骥戎 宋仁国 祁星 祁文娟 王超 李海

常州大学材料科学与工程学院 江苏省材料表面科学与技术重点实验室 常州 213164

摘要：采用阴极极化、扫描电子显微镜 (SEM) 和定氢仪分析，研究了不同时效状态的7050铝合金C-环在3.5% NaCl水溶液中的应力腐蚀行为。结果表明：7050铝合金恒位移试样C-环时效后的应力腐蚀敏感性 (I_{scc}) 变化规律为：I_{scc}欠时效 (135 ℃/8 h) > I_{scc}峰时效 (135 ℃/16 h) > I_{scc}过时效 (135 ℃/24 h)。在一定范围内施加阴极极化电位，7050铝合金材料发生阴极腐蚀，从而促进裂纹萌生。对相同时效状态的7050铝合金，C-环断口的氢渗透速率随着极化电位的负移而增加，从而导致合金的I_{scc}增加。

关键词：7050铝合金 阴极极化 C-环试样 应力腐蚀

中图分类号：TG178 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)03-0249-05

Effect of Cathodic Polarization on Susceptibility to SCC of C-ring Specimens in 7050 Aluminum Alloy

JIN Jirong, SONG Renguo, QI Xing, QI Wenjuan, WANG Chao, LI Hai

Jiangsu Key Laboratory of Materials Surface Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

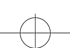
Abstract: The effect of cathodic polarization on stress corrosion cracking (SCC) behavior of C-ring specimens of 7050 aluminum alloys of different aging states in 3.5% sodium chloride aqueous solution has been investigated, then the hydrogen content of the tested samples was measured by a hydrogen analyzer and the fractured alloy samples were examined by means of scanning electron microscope (SEM). The results showed that according to their aging states, the degree of susceptibility to SCC (I_{scc}) of 7050 aluminum alloy may be ranked as following: I_{scc} of under-aging (135 ℃/8 h) > I_{scc} of peak-aging (135 ℃/16 h) > I_{scc} of over-aging (135 ℃/24 h). When applying a cathodic polarization potential to C-ring specimen, the cathodic corrosion of 7050 aluminum alloy may promote the crack growth. For 7050 aluminum alloys after the same aging treatment, the hydrogen permeation rate of the C-ring fracture surface increased with shifting negatively the cathodic polarization, thus resulting in the increase of I_{scc}.

Key words: 7050 aluminum alloy, cathodic polarization, C-ring specimen, stress corrosion cracking (SCC)

1 前言

7×××系铝合金是应航空航天发展需要而开发出来的一类新型高强度铝合金，具有密度低、比强度高、易加工成型等诸多优点[1-4]。但在使用过程中经常受到机械应力与腐蚀介质的共同作用而产生应力腐蚀开裂 (SCC)。从宏观上看，应力腐蚀机理可分

定稿日期：2014-09-05
基金项目：国家自然科学基金项目 (51371039) 资助
作者简介：金骥戎，女，1990年生，硕士生
通讯作者：宋仁国，E-mail: songrg@hotmail.com，研究方向为金属应力腐蚀
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.224



为氢致开裂型和阳极溶解型两类[5]。关于高强度铝合金在水溶液中的SCC究竟是氢致开裂型还是阳极溶解型，国内外学者针对这一课题已经展开了大量的研究工作[6-9]。20世纪70年代以前，阳极溶解机理占主导地位，其后氢致开裂机理逐渐得到很多人的认同。目前也有研究者提出是二者共同作用的[10,11]。

评定材料的应力腐蚀性能的实验可以分为实验室中的加速应力腐蚀实验和户外的接近实际使用环境的大气应力腐蚀实验，常用的试样有光滑拉伸试样、C-环试样、WOL试样、U形试样等[12]。由于C-环试样、WOL试样等恒位移试样可用螺钉自行加载，因而不需要贵重设备，而且可在实际的腐蚀介质中做实验。因此，本文采用C-环试样研究了7050铝合金在不同热处理状态下以及不同极化电位下的应力腐蚀开裂行为，同时通过对试样断口进行SEM观察，并且用定氢仪测试分析了试样的氢浓度，初步探讨了时效和阴极极化对7050铝合金应力腐蚀的影响。

2 实验方法

材料为美国Alcoa公司生产的7050铝合金55 mm厚板材。其化学成分 (质量分数，%) 为：Zn 6.42，Mg 2.25，Cu 2.02，Zr 0.13，Ti 0.03，Mn 0.10，Cr 0.04，Fe 0.11，Si 0.07，Al余量。试样在470 ℃保温120 min，冷水淬火，然后在135 ℃下分别进行8 h (欠时效)，16 h (峰时效)，24 h (过时效) 人工时效。

采用C-环应力腐蚀实验，实验采用的腐蚀介质为3.5%NaCl水溶液，使用HCl或NaOH调节pH值，使pH值在6.4~7.2范围内，温度控制在 (35±10) ℃，实验方法按HB5259进行[13]。C环试样尺寸按照国标GB/T 15970.5的设计要求设计[14]。

试样表面用1200 #砂纸打磨，然后用丙酮清洗，再用蒸馏水清洗并吹干，C-环试样使用螺栓直接加载，实验加载应力为：90%$\sigma_{0.2}$。螺栓、螺母以及两头部分使用氯丁橡胶封闭，待氯丁橡胶完全风干，放入3.5%NaCl水溶液中。

在浸泡前，预先在不同的极化电位下极化C-环试样，极化电位分别为-900，-1000和-1100 mV。实验介质为3.5%NaCl水溶液。

氢含量的测定采用EMGA-621型定氢仪，以石墨坩埚为加热体，通过脉冲加热低电压、高电流迅速升温。坩埚在高温下脱气去除杂质。样品在载气氩气流中先低温去除表面氢，然后在较高的温度下熔融后进入热导检测器进行检测，分析结果由仪器直接读出。断口形貌观察在JSM-6510扫描电镜 (SEM) 上进行，并进行能谱分析 (EDS)。

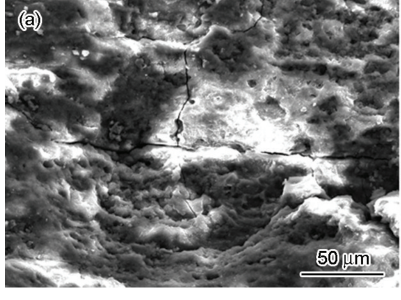
3 结果与讨论

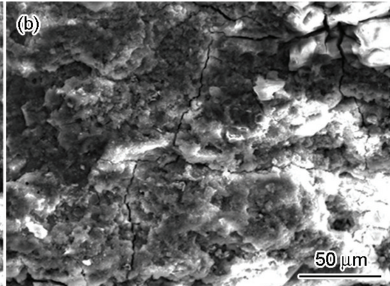
3.1 时效状态对7050铝合金C-环SCC断口的影响

图1为不同时效处理状态下的7050铝合金C-环SCC断口的SEM像。可见断口上覆盖有少量的腐蚀产物，腐蚀主要是沿晶界进行，断口表现为沿晶断裂，并伴有少量的二次裂纹。其中过时效处理的C-环断口 (图2c) 外层腐蚀较为严重，发生溶解的晶粒更多，腐蚀向内延展更深，说明在应力腐蚀开裂中发生了阳极溶解[15]。

3.2 阴极极化对C-环SCC断口形貌的影响

不同热处理状态下的合金在3.5%NaCl水溶液中分别外加-900，-1000和-1100 mV阴极极化电位后的SCC断口的SEM像如图2~4所示。从图中可看出，3种时效状态处理后的C-环SCC断口平整，均为典型的脆性断裂。欠时效断口形貌为沿晶断裂，断口处存在少量的腐蚀产物，随着所施加阴极电位的负移，断口出现明显的脆化，当极化电位为-1100 mV时，欠时效断口出现严重腐蚀 (图2c)，且开始向铝合金内部发展；峰时效试样断口表层腐蚀严重，腐蚀沿晶界进行，由于腐蚀产物体积大于原金属体积，因此部分表明出现剥蚀现象 (图3c)；过时效表面局部有韧窝存在，晶粒发生溶解，形成较为粗大的裂纹。通过以上观察可以发现：阴极极化电位对高强度7050铝合金的应力腐蚀断裂形貌有着显著的影响，随着阴极极化电位的负移，断口的脆化程度逐渐增加，且7050铝合金的应力腐蚀也更加严重，其中以欠时效最为敏感，峰时效次之，过时效应力腐蚀敏感性





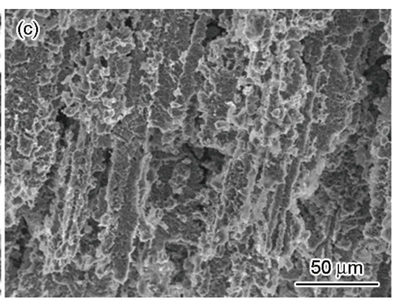


图1 7050铝合金不同时效状态下的断口形貌

Fig.1 Fracture morphologies for 7050 aluminum alloy of under aged (a), peak aged (b) and over aged states (c)

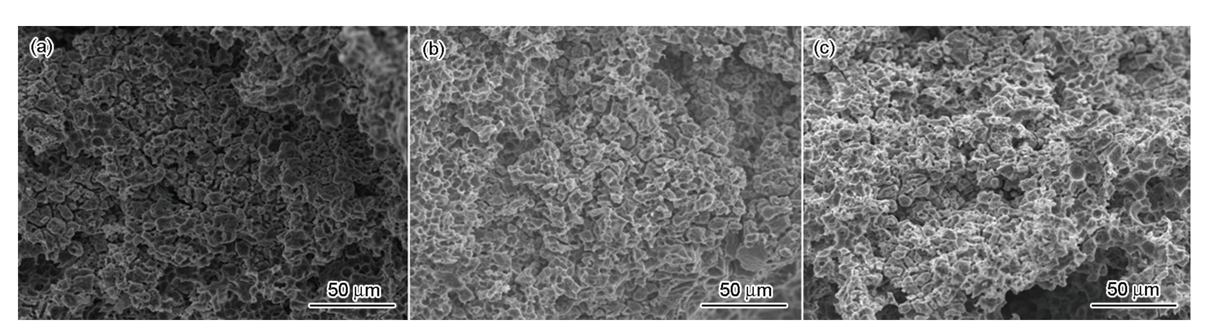


图2 外加不同阴极极化电位后7050铝合金欠时效 (8 h) 状态下的断口形貌

Fig.2 Fracture morphologies for under aged 7050 aluminum alloy of three different cathodic polarization potential: (a) −900 mV, (b) −1000 mV, (c) −1100 mV

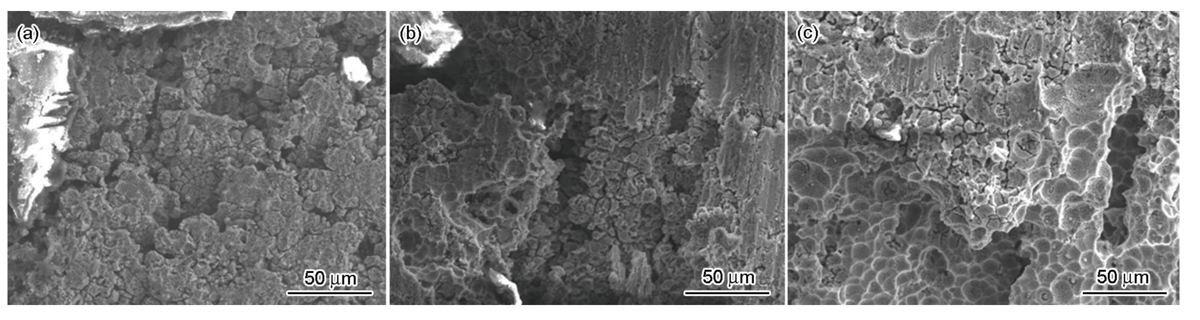


图3 外加不同阴极极化电位后7050铝合金峰时效 (16 h) 状态下的断口形貌

Fig.3 Fracture morphologies for peak aged 7050 aluminum alloy of three different cathodic polarization potential: (a) −900 mV, (b) −1000 mV, (c) −1100 mV

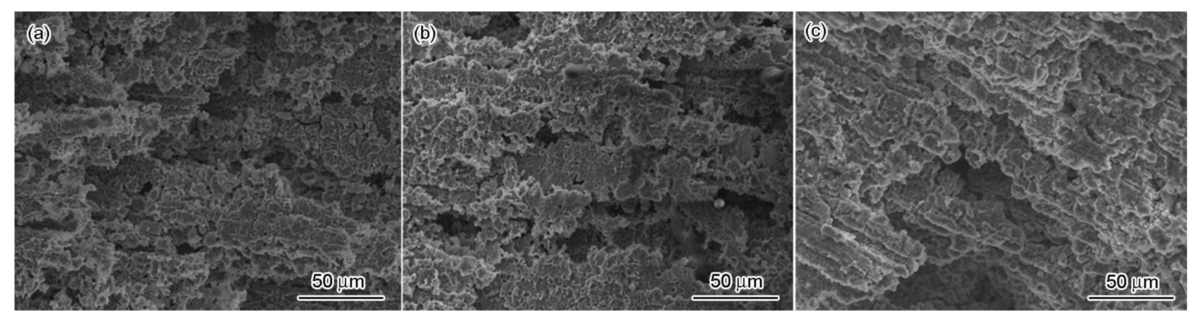


图4 外加不同阴极极化电位后7050铝合金过时效 (24 h) 状态下的断口形貌

Fig.4 Fracture morphologies for over aged 7050 aluminum alloy of three different cathodic polarization potential: (a) −900 mV, (b) −1000 mV, (c) −1100 mV

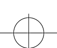
最低。

3.3 阴极极化对C-环SCC表面形貌的影响

图5为欠时效处理的7050铝合金在3.5%NaCl水溶液中分别施加−900，−1000和−1100 mV阴极极化电位，处理24 h后的表面SEM像。可以看出，随着阴极极化电位的负移，铝合金表明腐蚀程度也不断加大，铝合金表面出现的裂纹也随着增多。可认为铝合金在阴极极化下，除了沉淀相不溶解外，其余广泛区域发生腐蚀溶解，在表面形成一层厚的表面膜[16]。能谱测试分析表明，这层膜中含有各种合金元素，但Al含量要明显低于基体中的含量88.83%，说明这层膜是在阴极极化过程中，Al溶解后，其余元素在表面沉积形成的。如图6所示，Al含量随极化电位的减小而减小，O含量反而增多。当极化电位为−900 mV时，表面Al含量为85.06%，O含量为7.72 %，随着极化电位的减小到−1100 mV时，表面膜中Al的质量分数仅为52.84%，而O质量分数增大到40.15%。这说明，在相同的阴极极化时间下，极化电位在一定程度上的减小，会使7050铝合金的阴极腐蚀变得严重，铝合金表面氧化物增多，使材料表面脆性增大，促进裂纹的萌生，从而H更容易渗入基体内，使试样在阴极极化条件下更易发生应力腐蚀。

3.4 氢渗透与SCC敏感性

不同时效状态和不同阴极极化电位下的C-环应力腐蚀断裂时间以及断口氢浓度如表1所示。可以看出，无论有无外加阴极极化电位，均为欠时效断裂时间最短，峰时效居中，过时效断裂时间最长。由此可见，欠时效具有较高的应力腐蚀敏感性，过时效



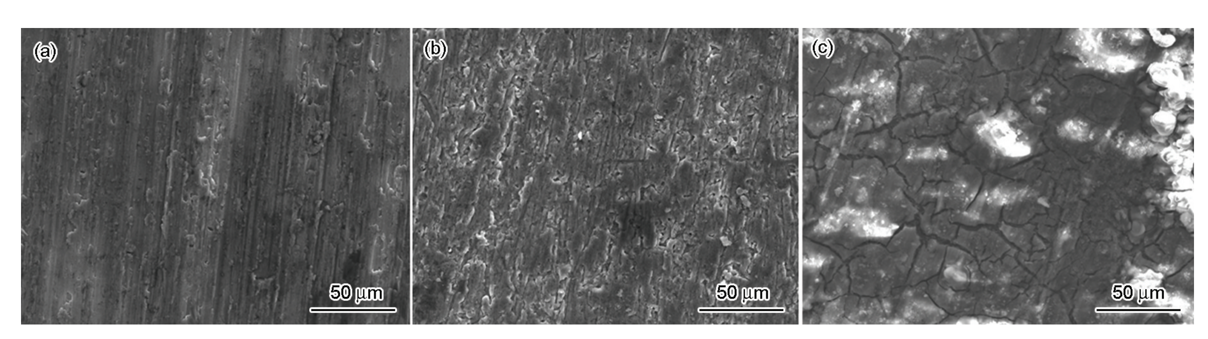


图5 外加不同阴极极化电位后欠时效7050铝合金经24 h极化后表面形貌

Fig.5 Fracture morphologies under aged 7050 aluminum alloy after cathodic polarization for 24 h: (a) −900 mV, (b) −1000 mV, (c) −1100 mV

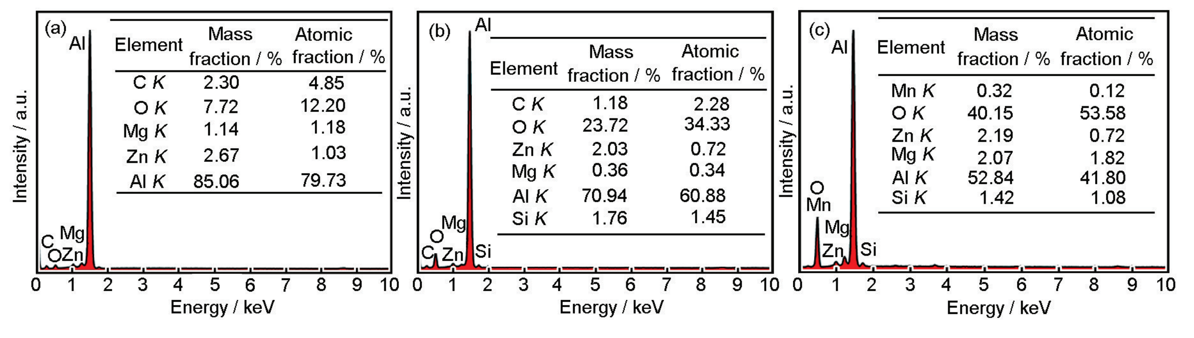


图6 外加不同阴极极化电位后欠时效7050铝合金经24 h极化后表面EDS分析

Fig.6 Elemental analyes for the surface of under aged 7050 aluminium alloy after cathodic polarization for 24 h: (a) −900 mV, (b) −1000 mV, (c) −1100 mV

表1 C-环断裂时间以及断口氢含量

Table 1 Fracture time and hydrogen concentration of C-ring specimens

Aging state	3.5%NaCl		−900 mV			−1000 mV			−1100 mV		
	Fracture time / d	$C2^*_H$ mg/kg	Fracture time / d	$C2^*_H$ mg/kg	$C1^*_H$ mg/kg	Fracture time / d	$C2^*_H$ mg/kg	$C1^*_H$ mg/kg	Fracture time / d	$C2^*_H$ mg/kg	$C1^*_H$ mg/kg
Under aged 8 h	53	0.340	45	0.318	0.017	39	0.292	0.018	33	0.263	0.018
Peak aged 16 h	121	0.459	102	0.410	0.015	93	0.398	0.016	78	0.371	0.018
Over aged 24 h	168	0.517	152	0.501	0.011	141	0.473	0.012	137	0.464	0.012

的应力腐蚀敏感性最低。

由于实验在3.5%NaCl水溶液中浸泡进行，采用定氢仪所测得的氢浓度为C-环断口处总的氢浓度，随着浸泡时间的增长，进入断口的氢含量会不断增加，所测得的数据无法直观地体现H与铝合金应力腐蚀的关系。因此，本文将采用氢渗透速率作为衡量氢对铝合金应力腐蚀敏感性影响的指标，因此定义V^*_H如下：

$$V^*_H = (C2^*_H - C1^*_H)/t \quad (1)$$

式中，$C2^*_H$ (mg/kg) 为C-环试样断裂后定氢仪所测得的氢含量，$C1^*_H$ (mg/kg) 为预极化后所测得的氢含量，t为在不同条件下C-环断裂所需的时间 (d)。

根据公式 (1) 对数据进行处理后的氢渗透速率变化曲线如图7所示。结果表明，在相同的极化条件下，氢渗透速率随着时效程度的加深而减小；在相同时效状态下，氢渗透速率则随着极化电位的负移而增加。以前研究工作表明[11]，晶界上存在着过量的自由Mg即晶界Mg偏析，且晶界Mg偏析浓度随着时效程度的加深而减小。由于Mg-H相互作用而易与H形成“Mg-H”复合体，导致Mg偏析愈多，H偏聚也愈多，因而在相同的极化条件下，氢渗透速率便随着时效程度的加深而减小。在相同时效状态下，

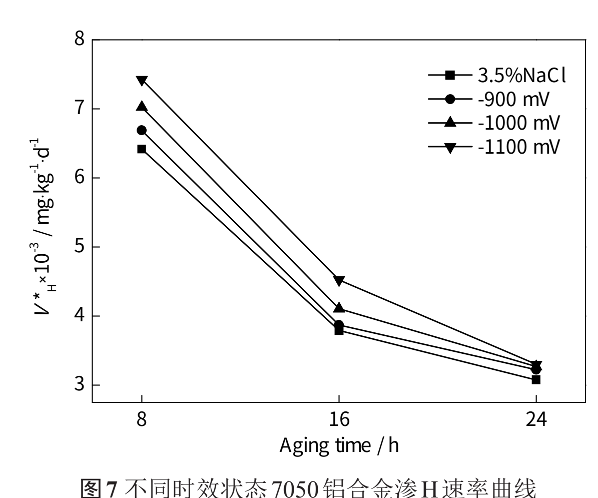


图7 不同时效状态7050铝合金渗H速率曲线

Fig.7 Hydrogen permeation rate curves of 7050 aluminium alloy of different aging states

由于阴极极化电位越负，在阴极反应产生的氢则越多，从而导致氢渗透速率的增加。裂纹尖端 (晶界) H偏聚浓度随着氢渗透速率的增加而增加，H在晶界上的偏聚将导致晶界的断裂功减小，使晶界脆化，从而促进SCC裂纹的扩展。合金经过时效处理能减轻或消除一部分位错密度，但欠时效、峰时效处理对位错密度改变较小[17]，对于欠时效状态的铝合金，晶粒内部主要是脱溶GP区 (溶质原子的偏聚区)，这些GP区可作为可逆氢陷阱存在，这会使合金中游离的氢原子不断填充这些氢陷阱，直到饱和，从而产生晶界H的偏聚。而过时效状态的铝合金晶内析出相为η相粒子，该析出相是不可逆陷阱，氢原子无法达到饱和，因此氢不会造成晶界的过多偏聚从而降低了氢致开裂的程度。峰时效则处于中间状态。综上所述，由于欠时效处理的铝合金氢渗透速率最高，从而其应力腐蚀具有最高的敏感性。

4 结论

(1) 7050铝合金的应力腐蚀敏感性与时效状态相关，在相同条件下，欠时效的应力腐蚀敏感性最高，峰时效次之，过时效最低。

(2) 在一定范围内，随着阴极极化电位的负移，阴极极化会增加7050铝合金的应力腐蚀敏感性，且腐蚀也较严重。

(3) 断口处的氢渗透速率对于铝合金应力腐蚀敏感性有着非常重要的作用。

参考文献

[1] 宋仁国. 高强铝合金的研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2000, 14(1): 20

[2] 汪俊英, 孔小东. 两种铝合金在3%NaCl溶液中的腐蚀特性 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 41

[3] Song R G, Dietzel W, Zhang B J, et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al-Zn-Mg-Cu alloy [J]. Acta Mater., 2004, 52(16): 4727

[4] Abreu C M, Cristobal M J, Figueroa R, et al. Influence of molybdenum ion implantation on the localized corrosion rsistance of a high strength aluminium alloy [J]. Corros. Sci., 2012, 54: 143

[5] 褚武扬. 氢损伤与滞后断裂 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988

[6] Qiao L J, Mao X, Chu W Y. The Role of hydrogen in stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel in hot $MgCl_2$ solution [J]. Metall. Mater. Trans., 1995, 26A: 1777

[7] EI-Amoush A S. Investigation of corrosion behaviour of hydrogenated 7070-T6 aluminum alloy [J]. J. Alloys Compd., 2007, 443(1/2): 171

[8] Liao H L, Lin J C, Lee S L. Effect of pre-immersion on the SCC of heat-treated AA7050 in an alkaline 3.5%NaCl [J]. Corros. Sci., 2009, 51(2): 209

[9] 宋仁国, 曾梅光, 张宝金等. 7050铝合金晶界偏析与应力腐蚀、腐蚀疲劳行为的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(1): 1

[10] Xiao J M. Hydrogen and materials [J]. Rare Met., 1985, 4(2): 2

[11] 宋仁国, 张宝金, 曾梅光. 高强铝合金晶界偏析与氢致断裂机理的研究 [J]. 航空材料学报, 1997, 17(1): 31

[12] Turnbull A. Test methods for environment assisted cracking [J]. Br. Corros. J., 1992, 27(4): 271

[13] HB5259-1983, 铝合金C环试样应力腐蚀试验方法 [S]

[14] GB /T 15970.5-1998, 金属和合金的腐蚀—应力腐蚀试验 第五部分: C型环试样的制备和应用 [S]

[15] Najjar D, Magnin T, Warner T J. Influence of critical surface defects and localized competition between anodic dissolution and hydrogen effects during stress corrosion cracking of a 7050 aluminium alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 1997, A238(2): 293

[16] 常红, 韩恩厚, 王俭秋等. 阴极极化对LY12CZ铝合金腐蚀疲劳寿命的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(5): 556

[17] 刘继华, 李荻, 刘蓓英等. 7075铝合金耐腐蚀性与热处理的相关性 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12: 208

